

L9 ANSWER 38 OF 103 CA COPYRIGHT 2005 ACS on STN
 AN 126:252318 CA
 ED Entered STN: 06 May 1997
 TI Casting polyurethane elastomer compositions and preparation of
 polyurethane elastomers by using them
 IN Nomura, Koji; Anzai, Hironao; Hayafuku, Hiroshi; Wada, Hachiro; Konishi,
 Shin
 PA Nippon Polyurethane Kogyo Kk, Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 10 pp.
 CODEN: JKXXAF

DT Patent
 LA Japanese
 IC ICM C08G018-10
 ICS C08G018-42; C08G018-66
 CC 39-9 (Synthetic Elastomers and Natural Rubber)
 FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 09040734	A2	19970210	JP 1995-211160	19950727
	JP 3418977	B2	20030623		
PRAI	JP 1995-211160		19950727		

CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
JP 09040734	ICM	C08G018-10
	ICS	C08G018-42; C08G018-66

AB Title compns. comprise (A) NCO group-terminated polyester-based prepolymer components prepared from (a) dicyclohexylmethane diisocyanate and isocyanurate ring-containing hexamethylene diisocyanate modified products as polyisocyanates and (b) polyester polyols and (B) 4,4'-methylenebis(2-chloroaniline) as a curing agent. Polyurethane elastomers with good weather resistance are prepared by using the above compns. at mol ratio of X/Y = 0.8-1.2 [X = NCO group in (A); Y = active H group in (B)], mixing, pouring into a mold, and then curing. Thus, a composition containing 100 parts prepolymer [prepared from Hylene W 1170, isocyanurated hexamethylene diisocyanate 30, and poly(ethylene adipate) diol 511.4 parts] and 13 parts 4,4'-methylenebis(2-chloroaniline) (X/Y = 1.1) was mixed, defoamed, poured into a mold, cured at 130° for 1 h, and post-cured at 120° for 9 h to give a polyurethane elastomer with good weather resistance.

ST casting polyurethane elastomer compn; weather resistance polyurethane elastomer prepn

IT Urethane rubber, preparation

RL: IMF (Industrial manufacture); PRP (Properties); PREP (Preparation)
 (preparation of weather-resistant polyurethane elastomers by using casting polyurethane elastomer compns.)

IT 101-14-4DP, 4,4'-Methylenebis(2-chloroaniline), polymers with polyester-polyols, dicyclohexylmethane diisocyanate, and modified hexamethylene diisocyanate 822-06-ODP, Hexamethylene diisocyanate, isocyanurated, polymers with polyester-polyols, dicyclohexylmethane diisocyanate, and methylenebis(chloroaniline) 24937-05-1DP, Adipic acid-ethylene glycol copolymer, sru, polymers with dicyclohexylmethane diisocyanate, cyanurated HDI, and methylenebis(chloroaniline) 24938-37-2DP, Adipic acid-ethylene glycol copolymer, hydroxy-terminated, polymers with dicyclohexylmethane diisocyanate, modified hexamethylene diisocyanate, and methylenebis(chloroaniline) 26570-73-ODP, Adipic acid-butylene glycol-ethylene glycol copolymer, hydroxy-terminated, polymers with dicyclohexylmethane diisocyanate, modified hexamethylene diisocyanate, and methylenebis(chloroaniline) 55787-18-3DP, Hylene W, polymers with polyester polyols, isocyanurated HDI, and methylenebis(chloroaniline) 81217-97-2DP,

1,3-Butanediol-hexamethylene diisocyanate copolymer,
isocyanurated, polymers with polyester-polyols,
dicyclohexylmethane diisocyanate, and
methylenebis(chloroaniline) 169196-93-4DP, isocyanurated,
polymers with polyester-polyols, dicyclohexylmethane diisocyanate
, and methylenebis(chloroaniline)

RL: IMF (Industrial manufacture); PRP (Properties); PREP (Preparation)
(rubber; preparation of weather-resistant polyurethane elastomers by using
casting polyurethane elastomer compns.)

Disclaimer:

This English translation is produced by machine translation and may contain errors. The JPO, the NCIP, and those who drafted this document in the original language are not responsible for the result of the translation.

Notes:

1. Untranslatable words are replaced with asterisks (****).
2. Texts in the figures are not translated and shown as it is.

Translated: 07:09:03 JST 08/26/2005

Dictionary: Last updated 10/12/2004 / Priority: 1. Chemistry

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] In a polyurethane elastomer composition (A) The polyester system isocyanate group end prepolymer component which consists of the isocyanurate ring content denaturation object and polyester polyol of dicyclohexylmethane diisocyanate and hexamethylene di-isocyanate as poly isocyanate, (B) The polyurethane elastomer composition for casting characterized by consisting of a 4 and 4'-methylene screw (2-chloroaniline) as a curing agent.

[Claim 2] The manufacture method of a polyurethane elastomer of having the outstanding weatherability which carries out mixed churning of the molar ratio of the isocyanate group / active hydrogen group of the (A) component and the (B) component by 0.8-1.2, and is characterized by pouring in and molding into a mold using the polyurethane elastomer composition for casting according to claim 1.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Industrial Application] This invention relates to the manufacture method of a polyurethane elastomer of having used the polyurethane elastomer composition for casting, and this constituent. Furthermore, it is a detailed polyurethane elastomer composition for the casting which consists of the specific amine as a polyester system isocyanate group end prepolymer and a curing agent, and the obtained elastomer is characterized by having the outstanding physical strength and the outstanding weatherability.

[0002]

[Description of the Prior Art] If the molding technology of the conventional casting polyurethane elastomer is divided roughly, it will usually be classified into two kinds, a one-shot process and the prepolymer method. it is the method of releasing it from mold after it pours it into a mold

after the one-shot process carried out mixed churning of all the reaction matter raw materials within the reactor at once, and it makes a reaction completing mostly by a primary cure, and performing a secondary cure after that -- base -- since a raw material is used as it is, it is the most economical method. However, since the Polymer Division-ized reactions, such as urethane-izing, advance at once, there is a lot of generation of heat, and the stable physical property is hard to be acquired.

[0003] On the other hand, the prepolymer method takes the two-step law of the process which polyol and superfluous diisocyanate are made to react beforehand and compounds a prepolymer, and the process which this prepolymer is made to react with other lack raw materials, and builds an elastomer eventually. In the case of the prepolymer method, the heat accompanying an urethane-ized reaction is already emitted at the time of prepolymer-izing, and since it has the advantage described below, almost all the casting polyurethane elastomer is manufactured by this method.

[0004] (b) Since a reaction advances to homogeneity, the elastomer which has equal physical properties is obtained. (b) Gross calorific value is small and large-sized molding is possible. (c) The segmented polyurethane according to the object can be obtained by choosing curing agents, such as an amine and a glycol, freely. However, as a fault of this prepolymer method, when a prepolymer becomes hyperviscosity, improvement of becoming poor [degassing] at the time of molding, if viscosity is high, and a molding activity becoming difficult is demanded. Moreover, if the poly isocyanate of an aromatic series system is used as isocyanate, it is inferior in respect of weatherability, gloss, image clarity, etc., and improvement is demanded. Moreover, although making it a prepolymer by polyether polyol, using tolylene diisocyanate and dicyclohexylmethane diisocyanate as poly isocyanate is indicated to JP,H6-306141,A, improvement is desired further.

[0005]

[Problem to be solved by the invention] The result of having repeated research examination wholeheartedly in order that this invention persons might solve the conventional casting technology especially the prepolymer method, and faults, such as weatherability, As poly isocyanate for polyester system isocyanate group end prepolymers, dicyclohexylmethane diisocyanate Header this invention was reached [that it is improvable and] by using a specific amine as a curing agent using the isocyanurate ring content denaturation object (it abbreviates to a HDI denaturation object hereafter) of (it abbreviates to **** MDI hereafter), and hexamethylene di-isocyanate.

[0006]

[Means for solving problem] Namely, this invention is set to a polyurethane elastomer composition. (A) It is a 4 and 4'-methylene screw (2-chloroaniline) (hereafter) as the polyester system isocyanate group end prepolymer component which consists of **** MDI, a HDI

denaturation object, and polyester polyol as poly isocyanate, and a (B) curing agent. It is the polyurethane elastomer composition for casting characterized by consisting of abbreviating to MOCA.

[0007] This invention using the polyurethane elastomer composition for casting Moreover, the isocyanate group of the (A) component and the (B) component It is the manufacture method of a polyurethane elastomer of having the outstanding weatherability which carries out mixed churning of the molar ratio of the/active hydrogen group (hereafter abbreviated to an NCO group) by 0.8-1.2, and is characterized by pouring in and molding into a mold.

[0008] **** MDI and a HDI denaturation object are used together as poly isocyanate which constitutes the polyester system NCO group end prepolymer which is the (A) component of this invention. Denaturation objects, such as isophorone diisocyanate, xylylene diisocyanate, lysine diisocyanate, and tetramethyl xylylene diisocyanate, are mentioned to others. These can also be used as independent or two or more sorts of mixture. The rate of an use rate of the poly isocyanate is the 25 - 400 weight section about the denaturation object of HDI to the **** MDI100 weight section. It is the 35 - 360 weight section about the denaturation object of HDI to the **** MDI100 weight section preferably.

[0009] The HDI denaturation object which constitutes the (A) component of this invention Hexamethylene di-isocyanate (it omits Following HDI) Or a co-catalyst is added to the polyol adduct of HDI which carried out polyol addition of the one copy of the NCO group of HDI an isocyanuration catalyst and if needed, and an isocyanuration reaction can be performed at about 50-100 degrees C. In this case, 20 or less % of the weight of the NCO group of HDI can be made to be able to react with polyol, and the polyol adduct of HDI can be obtained. As polyol for obtaining the polyol adduct of HDI, 3000 or less molecular weight by 62-2500 preferably for example 1, 3-butanediol (it abbreviates to 1 and 3-BD hereafter), dipropylene glycol, 1, 6-hexane glycol, 3-methyl 1,5-pentanediol, The 2 and 2-diethyl 1, 3-propanediol, 2-ethyl 1, 3-hexandiol, 2-n-butyl 2-ethyl 1, 3-propanediol (it abbreviates to 2-BEPG hereafter), etc. polyester polyol, polyether polyol, etc. are mentioned. These can also be used as independent or two or more sorts of mixture.

[0010] As a catalyst for acquiring a HDI denaturation object, it is the potassium or sodium salt of a propionic acid, butanoic acid, a valeric acid, a caproic acid, oenanthic acid, a caprylic acid, pelargonic acid, a capric acid, undecylic acid, and these branching fatty acids. As a co-catalyst used together with a catalyst, phenol nature hydroxy compounds (a phenol, cresol, etc.), alcoholic hydroxy compounds (ethanol, cyclo HEKISANORU, etc.), or tertiary amine (triethylamine, methyl PIPERISHIN, etc.) can be used. A reaction advances easily by this. The co-catalyst of the amount of catalysts to be used is 0.01 to 0.2 % of the weight 0.001 to 0.25% of the weight to the poly isocyanate. Moreover, the halt agent of a reaction can also be used. As a halt agent, acids, such as a phosphoric acid and a sulfuric acid, can be used, for

example. the amount used -- 0.5- of the catalyst equivalent -- it can use 5.0 times.

[0011] As polyester polyol which constitutes the polyester system isocyanate group end prepolymer which is the (A) component of this invention Ethylene glycol, propylene glycol, 1, 3-BD, 1, 4-butanediol, 1,5-pentanediol, 3-methyl 1,5-pentanediol, One sort or two sorts or more, such as 1, 6-hexandiol, neopentyl glycol, a diethylene glycol, 1, 4-cyclohexane diol, 1, 4-cyclohexane dimethanol, and a deca methylene glycol, It is the polyester polyol from one sort, such as a malonic acid, a maleic acid, a succinic acid, an adipic acid, a glutaric acid, a pimelic acid, a sebacic acid, oxalic acid, a phthalic acid, isophthalic acid, a terephthalic acid, and hexahydrophthalic acid, or two sorts or more. Moreover, the poly caprolactone diol obtained by carrying out ring opening polymerization of the lactone is mentioned. the molecular weight of such polyester polyol -- 700-7000 -- molecular weight is 800-5000 and the poly (ethylene horse mackerel PETO) diol which has the hydroxy end group of molecular weight 1000-3500 still more preferably preferably. Thus, compatibility with the raw material of especially others [object / which is acquired / HDI denaturation] becomes good.

[0012] As for manufacture of the polyester system isocyanate group end prepolymer which is the (A) component of this invention, an NCO group / hydroxyl-group molar ratio is performed within the limits of 1.3-10.0. The reaction of the poly isocyanate and polyester polyol is a reaction of reaction-time 2.5 to 6 hours in the reaction temperature of 50-100 degrees C, and can obtain a polyester system isocyanate group end prepolymer. The NCO group content of this prepolymer is 3.9 to 8.3 % of the weight preferably 3.0 to 10.0% of the weight.

[0013] As a curing agent which constitutes the (B) component of this invention Besides MOCA, a 4 and 4'-methylenedianiline, 4, and 4'-methylene screw (2-ethylaniline), 4 and 4'-methylene screw (2-methylaniline), 4, and 4'-methylene screw (2, 6-diethylaniline), 2, 3, and 3'-*****-4, 4'-diamino diphenylmethane, etc. are mentioned. These can also be used as independent or two or more sorts of mixture.

[0014] The molar ratio of an NCO group / active hydrogen group of the active hydrogen group concentration of an isocyanate group and the (B) component to which an urethane prepolymer has the (A) component of this invention and the (B) component is 0.8-1.20. You may use a reaction catalyst, an additive, etc. if needed. After casting performs degassing of (A)/(B) mixed liquor, it is poured into the mold heated beforehand and is made to construct a bridge primarily at the temperature of 20-160 degrees C. If needed, urethane elastomer is obtained, after making a bridge construct secondarily and riping at 100-170 degrees C, after this primary bridge formation and.

[0015] Thus, the obtained urethane elastomer is JIS. It is the A degree of hardness 70-99, and they are the tensile strength 300 - 600 kg/cm², the tearing strength 60 - 120 kg/cm. This elastomer is useful into a roll, a tire, etc.

[0016]

[Effect of the Invention] The hardened material obtained by this invention improves remarkably change of the physical property by gap of a stoichiometry value as compared with the prepolymer method, without reducing physical properties, such as hardness, tensile strength, elongation, and a compressive strain, and its casting workability is good and excellent in weatherability.

[0017]

[Working example] Although an example explains this invention concretely below, this invention is not limited to these examples. The "weight section" and "% of the weight" are shown the "section" in an example, and "%", respectively.

[0018] The example 1 (synthesis of a HDI denaturation object) of reference

As a catalyst, 0.1 copy of phenol used for 100 copies of HDI(s) as 0.1 copy of capric-acid potassium, and a co-catalyst, the isocyanuration reaction was performed to them at 50 degrees C for 5 hours, 0.07 copy of phosphoric acid was added as a halt agent, and the reaction was ended. Subsequently, unreacted HDI was distilled off and the denaturation object of HDI was acquired. NCO group contents were viscosity 1950cP / 25 degrees C 22.0%.

[0019] The example 2 (synthesis of a HDI denaturation object) of reference

In addition to [3.4 copies of 1 and 3-BD] 100 copies of HDI(s), the reaction was performed at 90 degrees C for 2 hours, and the polyol adduct of HDI was obtained. Next, 0.1 copy of capric-acid potassium was added, the isocyanuration reaction was performed at 50 degrees C for 5 hours, subsequently unreacted HDI was distilled off, and the HDI denaturation object was acquired. NCO group contents were viscosity 2950cP / 25 degrees C 19.6%.

[0020] The example 3 (synthesis of a HDI denaturation object) of reference

1.0 copies of 2-BEPG(s) added HDI to 100 copies, the reaction was performed at 90 degrees C for 3 hours, and the polyol adduct of HDI was obtained. Next, 0.1 copy of capric-acid potassium was added, the isocyanuration reaction was performed, subsequently unreacted HDI was distilled off, and the HDI denaturation object was acquired. NCO group contents were viscosity 2850cP / 25 degrees C 16.9%.

[0021] as an example 1 polyurethane elastomer composition and the manufacture poly isocyanate of an elastomer -- **** MDI (Indo-Pacific tarpon W --) The elastomer composition which consists of the polyester system NCO group end prepolymer component which consists of the E. I. du Pont de Nemours make, 31.8% of an NCO group content, the HDI denaturation object of the example 1 of reference, and the poly (ethylene horse mackerel PETO) diol (the average molecular weight 1500, hydroxyl value 74.8), and MOCA was obtained.

[0022] [Manufacture of an elastomer] 30 copies of HDI denaturation objects of 170 copies of **** MDI and the example 1 of reference were taught to the four glass mouth flask as poly isocyanate, and it held at 50 degrees C. Subsequently, agitating 511.4 copies of poly (ethylene horse mackerel PETO) diols under a nitrogen air current so that the molar ratio of an NCO

group/hydroxyl group may be set to 2.1, it was made to react at the temperature of 90-100 degrees C for 5 hours, and prepolymer A liquid with transparency and viscosity was obtained. The NCO group content was 4.5%. Thus, after fully agitating until it added MOCA as a (B) component and became transparency thoroughly so that the molar ratio of an NCO group / active hydrogen group might be set to 1.1 at the obtained prepolymer A liquid, it was whenever [reduced pressure / of 10 or less Torr of vacuum pumps], and degassing was performed until foaming was subsided. This mixed liquor was poured into the centrifugal briquetting machine preheated at 130 degrees C, and the primary cure was performed at 130 degrees C for 1 hour. After making the obtained tabular polyurethane construct a bridge secondarily at 120 degrees C for 9 hours, it riped for one week at the room temperature further, and the polyurethane elastomer was obtained. A result is shown in a table 1.

[0023] The example 2 polyurethane elastomer composition and the same constituent as the manufacture example 1 of an elastomer were used.

[Manufacture of an elastomer] 50 copies of HDI denaturation objects of 150 copies of **** MDI and the example 1 of reference were taught to the four glass mouth flask as poly isocyanate, and it held at 50 degrees C. Subsequently, agitating 492.3 copies of poly (ethylene horse mackerel PETO) diols under a nitrogen air current so that the molar ratio of an NCO group/hydroxyl group may be set to 2.1, it was made to react at the temperature of 90-100 degrees C for 5 hours, and prepolymer A liquid with transparency and viscosity was obtained. The NCO group content was 4.5%. Thus, the elastomer was manufactured by the same conditions and same method as an example 1 using the obtained prepolymer A liquid. A result is shown in a table 1.

[0024] The example 3 polyurethane elastomer composition and the same constituent as the manufacture example 1 of an elastomer were used.

[Manufacture of an elastomer] 80 copies of HDI denaturation objects of 120 copies of **** MDI and the example 1 of reference were taught to the four glass mouth flask as poly isocyanate, and it held at 50 degrees C. Subsequently, agitating 353.5 copies of poly (ethylene horse mackerel PETO) diols under a nitrogen air current so that the molar ratio of an NCO group/hydroxyl group may be set to 2.8, it was made to react at the temperature of 90-100 degrees C for 5 hours, and prepolymer A liquid with transparency and viscosity was obtained. NCO group content was 6.5%. Thus, the elastomer was manufactured by the same conditions and same method as an example 1 using the obtained prepolymer A liquid. A result is shown in a table 1.

[0025] as an example 4 polyurethane elastomer composition and the manufacture poly isocyanate of an elastomer -- **** MDI (trade name Indo-Pacific tarpon W --) The elastomer composition which consists of the polyester system isocyanate group end prepolymer component which consists of the E. I. du Pont de Nemours make, 31.8% of an NCO group

content, the HDI denaturation object of the example 2 of reference, and the poly (ethylene horse mackerel PETO) diol (the average molecular weight 1000, hydroxyl value 112), and MOCA was obtained.

[0026] [Manufacture of an elastomer] 30 copies of HDI denaturation objects of 170 copies of **** MDI and the example 2 of reference were taught to the four glass mouth flask as poly isocyanate, and it held at 50 degrees C. Subsequently, agitating 485.4 copies of poly (ethylene horse mackerel PETO) diols under a nitrogen air current so that the molar ratio of an NCO group / active hydrogen group may be set to 1.5, it was made to react at the temperature of 90-100 degrees C for 5 hours, and prepolymer A liquid with transparence and viscosity was obtained. The NCO group content was 7.8%. Thus, MOCA was added as a (B) component and the polyurethane elastomer was obtained by the same method as an example 1 so that the molar ratio of an NCO group/hydroxyl group might be set to 1.1 at the obtained prepolymer A liquid. A result is shown in a table 1.

[0027] The example 5 polyurethane elastomer composition and the same constituent as the manufacture example 4 of an elastomer were used.

[Manufacture of an elastomer] 50 copies of HDI denaturation objects of 150 copies of **** MDI and the example 2 of reference were taught to the four glass mouth flask as poly isocyanate, and it held at 50 degrees C. Subsequently, the prepolymer A liquid which had transparence and viscosity by the same method as an example 4 was obtained using the poly (ethylene horse mackerel PETO) diol 390.0 so that the molar ratio of an NCO group/hydroxyl group might be set to 1.8. The NCO group content was 4.2%. Thus, the elastomer was manufactured by the same conditions and same method as an example 4 using the obtained prepolymer A liquid. A result is shown in a table 1.

[0028] The example 6 polyurethane elastomer composition and the same constituent as the manufacture example 4 of an elastomer were used.

[Manufacture of an elastomer] 80 copies of HDI denaturation objects of 120 copies of **** MDI and the example 2 of reference were taught to the four glass mouth flask as poly isocyanate, and it held at 50 degrees C. Subsequently, the prepolymer A liquid which had transparence and viscosity by the same method as an example 4 was obtained using 360.7 copies of poly (ethylene horse mackerel PETO) diols so that the molar ratio of an NCO group/hydroxyl group might be set to 1.8. The NCO group content was 4.2%. Thus, the elastomer was manufactured by the same conditions and same method as an example 4 using the obtained prepolymer A liquid. A result is shown in a table 2.

[0029] The example 7 polyurethane elastomer composition and the same constituent as the manufacture example 4 of an elastomer were used.

[Manufacture of an elastomer] 120 copies of HDI denaturation objects of 80 copies of **** MDI and the example 2 of reference were taught to the four glass mouth flask as poly isocyanate,

and it held at 50 degrees C. Subsequently, the prepolymer A liquid which had transparence and viscosity by the same method as an example 4 was obtained using 256.7 copies of poly (ethylene horse mackerel PETO) diols so that the molar ratio of an NCO group/hydroxyl group might be set to 2.3. The NCO group content was 6.0%. Thus, the elastomer was manufactured by the same conditions and same method as an example 4 using the obtained prepolymer A liquid. A result is shown in a table 2.

[0030] The example 8 polyurethane elastomer composition and the same constituent as the manufacture example 4 of an elastomer were used.

[Manufacture of an elastomer] 160 copies of HDI denaturation objects of 40 copies of **** MDI and the example 2 of reference were taught to the four glass mouth flask as poly isocyanate, and it held at 50 degrees C. Subsequently, the prepolymer A liquid which had transparence and viscosity by the same method as an example 4 was obtained using 175.2 copies of poly (ethylene horse mackerel PETO) diols so that the molar ratio of an NCO group/hydroxyl group might be set to 3.0. The NCO group content was 7.9%. Thus, the elastomer was manufactured by the same conditions and same method as an example 4 using the obtained prepolymer A liquid. A result is shown in a table 2.

[0031] as an example 9 polyurethane elastomer composition and the manufacture poly isocyanate of an elastomer -- **** MDI (Indo-Pacific tarpon W --) The E. I. du Pont de Nemours make, The elastomer composition which consists of the polyester system isocyanate group end prepolymer component which consists of 31.8% of an NCO group content, the HDI denaturation object of the example 3 of reference, and the poly (ethylene butylene horse mackerel PETO) diol (the average molecular weight 3000, hydroxyl value 37.4), and MOCA was obtained.

[0032] [Manufacture of an elastomer] 30 copies of HDI denaturation objects of 170 copies of **** MDI and the example 3 of reference were taught to the four glass mouth flask as poly isocyanate, and it held at 50 degrees C. Subsequently, agitating 724.7 copies of poly (ethylene PUCHIRENAJIPETO) diols under a nitrogen air current so that the molar ratio of an MCO group / hydroxyl group may be set to 2.9, it was made to react at the temperature of 90-100 degrees C for 5 hours, and prepolymer A liquid with transparence and viscosity was obtained. The NCO group content was 4.2%. Thus, MOCA was added as a (B) component and the polyurethane elastomer was obtained by the same method as an example 1 so that the molar ratio of an NCO group / active hydrogen group might be set to 1.1 at the obtained prepolymer A liquid. A result is shown in a table 2.

[0033] The example 10 polyurethane elastomer composition and the same constituent as the manufacture example 9 of an elastomer were used.

[Manufacture of an elastomer] 50 copies of HDI denaturation objects of 150 copies of **** MDI and the example 3 of reference were taught to the four glass mouth flask as poly isocyanate,

and it held at 50 degrees C. Subsequently, the prepolymer A liquid which had transparence and viscosity by the same method as an example 9 was obtained using 687.5 copies of poly (ethylene butylene horse mackerel PETO) diols so that the molar ratio of an NCO group/hydroxyl group might be set to 2.9. The NCO group content was 4.2%. Thus, the elastomer was manufactured by the same conditions and same method as an example 9 using the obtained prepolymer A liquid. A result is shown in a table 2.

[0034] The example 11 polyurethane elastomer composition and the same constituent as the manufacture example 9 of an elastomer were used.

[Manufacture of an elastomer] 80 copies of HDI denaturation objects of 120 copies of **** MDI and the example 3 of reference were taught to the four glass mouth flask as poly isocyanate, and it held at 50 degrees C. Subsequently, the prepolymer A liquid which had transparence and viscosity by the same method as an example 9 was obtained using 450.5 copies of poly (ethylene butylene horse mackerel PETO) diols so that the molar ratio of an NCO group/hydroxyl group might be set to 4.1. The NCO group content was 6 or 0%. Thus, the elastomer was manufactured by the same conditions and same method as an example 9 using the obtained prepolymer A liquid. A result is shown in a table 3.

[0035] The example 12 polyurethane elastomer composition and the same constituent as the manufacture example 9 of an elastomer were used.

[Manufacture of an elastomer] 120 copies of HDI denaturation objects of 80 copies of **** MDI and the example 3 of reference were taught to the four glass mouth flask as poly isocyanate, and it held at 50 degrees C. Subsequently, the prepolymer A liquid which had transparence and viscosity by the same method as an example 9 was obtained using 382.8 copies of poly (ethylene butylene horse mackerel PETO) diols so that the molar ratio of an NCO group/hydroxyl group might be set to 4.3. The NCO group content was 6.0%. Next, the elastomer was manufactured by the same conditions and same method as an example 9 using the prepolymer A liquid obtained by having carried out in this way. A result is shown in a table 3.

[0036] The example 13 polyurethane elastomer composition and the same constituent as the manufacture example 9 of an elastomer were used.

[Manufacture of an elastomer] 160 copies of HDI denaturation objects of 40 copies of **** MDI and the example 3 of reference were taught to the four glass mouth flask as poly isocyanate, and it held at 50 degrees C. Subsequently, the prepolymer A liquid which had transparence and viscosity by the same method as an example 9 was obtained using 286.4 copies of poly (ethylene butylene horse mackerel PETO) diols so that the molar ratio of an isocyanate group/hydroxyl group might be set to 6.3. The NCO group content was 7.9%. It was alike and the elastomer was manufactured by the same conditions and same method as an example 9 using the prepolymer A liquid obtained by having carried out in this way. A result is shown in a

table 3.

[0037] As comparative example 1 poly isocyanate, 200 copies of HDI denaturation objects of the example 2 of reference were taught to the four glass mouth flask, and it held at 50 degrees C. Subsequently, agitating 244.4 copies of poly (ethylene horse mackerel PETO) diols (the average molecular weight 1000, hydroxyl value 112) under a nitrogen air current so that the molar ratio of an NCO group/hydroxyl group may be set to 1.9, it was made to react at the temperature of 90-100 degrees C for 5 hours, and prepolymer A liquid with transparence and viscosity was obtained. The NCO group content was 4.2%. Thus, MOCA was added as a (B) component and the polyurethane elastomer was obtained by the same method as an example 1 so that the molar ratio of an NCO group / active hydrogen group might be set to 1.1 at the obtained prepolymer A liquid. A result is shown in a table 3.

[0038] As comparative example 2 poly isocyanate, 200 copies of toluene diisocyanate (coronate T-80, product made from Japanese polyurethane industry) was taught to the four glass mouth flask, and it held at 50 degrees C. Subsequently, agitating 704.6 copies of poly (ethylene horse mackerel PETO) diols (the average molecular weight 1500, hydroxyl value 74.8) under a nitrogen air current so that the molar ratio of an NCO group/hydroxyl group may be set to 2.4, it was made to react at the temperature of 65-70 degrees C for 5 hours, and prepolymer A liquid with transparence and viscosity was obtained. The NCO group content was 6.2%. Thus, MOCA was added as a (B) component and the polyurethane elastomer was obtained by the same method as an example 1 so that the molar ratio of an NCO group / active hydrogen group might be set to 1.1 at the obtained prepolymer A liquid. A result is shown in a table 3.

[0039]

[Table 1]

実 施 例		1	2	3	4	5
A 成分 (部)	MOCA (部)	100	100	100	100	100
		13.0	13.0	18.8	8.1	12.1
NCO基／活性水素基モル比		1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
作業性	混合時間 (sec)	60	60	60	60	60
	脱泡時間 (sec)	90	90	90	90	90
硬さ (1日後) (JIS-A)		90	90	95	80	90
硬さ (7日後) (JIS-A)		90	90	95	80	90
引張強さ (kg/cm ²)		480	460	510	380	490
伸び (%)		550	530	480	570	560
引裂強さ (kg/cm)		80	75	95	60	75
反ばっ弾性 (%)		30	30	37	35	29
圧縮永久歪み% (70℃、22Hr)		7	7	7	12	8
耐 熱 性 (級)		4	4	4	4	4
耐 候 性 (級)		5	5	4	5	5

[0040]

[Table 2]

実 施 例		6	7	8	9	10
A 成分 (部)	MOCA (部)	100	100	100	100	100
		12.1	17.4	22.9	12.1	12.1
NCO基/活性水素基モル比		1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
作業性	混合時間 (sec)	60	60	60	60	60
	脱泡時間 (sec)	90	90	90	90	90
硬さ (1日後) (JIS-A)		90	95	99	80	80
硬さ (7日後) (JIS-A)		90	95	99	80	80
引張強さ (kg/cm ²)		480	510	500	390	380
伸び (%)		560	460	300	580	560
引裂強さ (kg/cm)		75	90	100	65	60
反ばつ弾性 (%)		29	27	25	36	36
圧縮永久歪み% (70°C、22Hr)		8	6	5	12	12
耐 熱 性 (級)		4	4	4	4	4
耐 候 性 (級)		5	5	4	4	4

[0041]

[Table 3]

		実施例			比較例	
		11	12	13	1	2
A 成分 (部)		100	100	100	100	100
M O C A (部)		17.4	17.4	22.9	12.1	17.7
N C O 基 / 活性水素基モル比		1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
作業性	混合時間 (sec)	60	60	60	60	60
	脱泡時間 (sec)	90	90	90	90	90
硬さ (1日後) (JIS-A)		90	90	95	90	95
硬さ (7日後) (JIS-A)		90	90	95	90	95
引張強さ (kg/cm ²)		490	470	500	450	480
伸び (%)		580	560	470	500	420
引裂強さ (kg/cm)		75	70	95	65	80
反ばっ弾性 (%)		33	33	32	30	31
圧縮永久歪み% (70℃、22Hr)		8	8	7	9	7
耐熱性 (級)		4	4	4	2	2
耐候性 (級)		5	5	4	2	2

[0042] (Note of a table 1, 2, and 3)

Hardness (JIS A): It measured, respectively one day after after the end of secondary bridge formation, and one week afterward. A physical property is JIS. K It applied to 6301 correspondingly.

heat-resistant : -- a sample -- aargh, within oven, after heating for 400 hours, 120 degrees C of changes of state were observed and evaluated.

Weatherability: Sunshine UEZAO meter was used, and 400 hours after holding temperature at 80-83 degrees C (with no rainfall conditions), the surface discoloration state was observed and evaluated. The valuation basis was divided into five steps, and was performed, and what is conspicuous although that in which that where the 5th class does not have change in the surface, and the 4th class are not conspicuous although change is accepted slightly, and the 3rd class have a slight change, what has a change a little remarkable [the 2nd class], and the 1st class were taken as what has a remarkable change.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-40734

(43)公開日 平成9年(1997)2月10日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 18/10	N F T		C 0 8 G 18/10	N F T
18/42	N D W		18/42	N D W
18/66	N E V		18/66	N E V

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平7-211160

(22)出願日 平成7年(1995)7月27日

(71)出願人 000230135

日本ポリウレタン工業株式会社
東京都港区虎ノ門1丁目2番8号

(72)発明者 野村 弘二

神奈川県横浜市保土ヶ谷区狩場町422-14

(72)発明者 安在 浩直

神奈川県横浜市保土ヶ谷区狩場町422-14

(72)発明者 早福 博史

神奈川県藤沢市城南3-1-33

(72)発明者 和田 八郎

神奈川県横浜市戸塚区平戸3丁目6番22号

(72)発明者 小西 伸

神奈川県藤沢市遠藤1893-8

(54)【発明の名称】 注型用ポリウレタンエラストマー組成物、及び該組成物を用いたポリウレタンエラストマーの製造方法

(57)【要約】

【課題】 従来の注型技術、特にプレポリマー法と耐候性等の欠点を解決するために、ポリエステル系NCO基末端プレポリマー用のポリイソシアネートとして水添MDIとHDIのイソシアヌレート環含有変性体を用い、硬化剤として特定のアミンを使用することにより、改善できることを見出し本発明に到達した。

【解決手段】 注型用ポリウレタンエラストマー組成物において、(A)ポリイソシアネートとして水添MDIとHDI変性体とポリエステルポリオールとから成るポリエステル系NCO基末端プレポリマー成分と(B)硬化剤として4,4'-メチレンビス(2-クロロアニリン)とからなり、更に、(A)成分と(B)成分のNCO基/活性水素基のモル比を0.8~1.2で成型するポリウレタンエラストマーの製造方法である。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリウレタンエラストマー組成物において、(A) ポリイソシアネートとしてジシクロヘキシルメタンジイソシアネートとヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート環含有変性体とポリエステルポリオールとからなるポリエステル系イソシアネート基末端プレポリマー成分と、(B) 硬化剤として4, 4'-メチレンビス(2-クロロアニリン)とから成ることを特徴とする注型用ポリウレタンエラストマー組成物。

【請求項2】 請求項1記載の注型用ポリウレタンエラストマー組成物を用い、(A) 成分と(B) 成分のイソシアネート基/活性水素基のモル比を0.8~1.2で混合攪拌してモールドに注入し、成型することを特徴とする優れた耐候性を有するポリウレタンエラストマーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、注型用ポリウレタンエラストマー組成物、及び該組成物を用いたポリウレタンエラストマーの製造方法に関する。更に詳しくは、ポリエステル系イソシアネート基末端プレポリマーと硬化剤として特定のアミンから成る注型用ポリウレタンエラストマー組成物であり、得られたエラストマーは優れた物理強度と優れた耐候性を有することを特徴とするものである。

【0002】

【従来の技術】従来の注型ポリウレタンエラストマーの成型技術を大別すると、通常ワンショット法とプレポリマー法の2種類に区分される。ワンショット法は、すべての反応素原料を一度に反応器内で混合攪拌した後、型に注入し一次キュアによりほぼ反応を完了させた後に離型し、その後二次キュアを行う方法で、素原料をそのまま用いるので最も経済的な方法である。しかしながら、ウレタン化等の高分子化反応が一度に進行するため多量の発熱があり、安定した物理特性が得られ難い。

【0003】一方、プレポリマー法は、ポリオールと過剰のジイソシアネートを前もって反応させてプレポリマーを合成する工程と、このプレポリマーを他の不足原料と反応させて最終的にエラストマーをつくる工程の2段階法をとる。プレポリマー法の場合、ウレタン化反応に伴う熱がプレポリマー化時に既に放出されており、以下に述べる利点を持つためほとんどの注型ポリウレタンエラストマーはこの方法によって製造されている。

【0004】(イ) 均一に反応が進行するため、均等な物性を有するエラストマーが得られる。(ロ) 総発熱量が小さく、大型成型が可能である。(ハ) アミン、グリコール等硬化剤を自由に選択することにより、目的に応じたセグメント化ポリウレタンを得ることができる。しかしながら、このプレポリマー法の欠点としては、プレポリマーが高粘度となった場合、粘度が高いと成型時に

2

脱泡不良となり、成型作業が難しくなる等の改良が要求されている。また、イソシアネートとして芳香族系のポリイソシアネートを使用すると耐候性、光沢、鮮映性等の点で劣り改良が要求されている。また、特開平6-306141号公報には、ポリイソシアネートとして、トリレンジイソシアネートとジシクロヘキシルメタンジイソシアネートを用いポリエーテルポリオールでプレポリマーにすることが記載されているが、更に改良が望まれている。

10 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、従来の注型技術、特にプレポリマー法と耐候性等の欠点を解決するために鋭意研究検討を重ねた結果、ポリエステル系イソシアネート基末端プレポリマー用のポリイソシアネートとしてジシクロヘキシルメタンジイソシアネート(以下、水添MDIと略す)とヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート環含有変性体(以下、HDI変性体と略す)を用い、硬化剤として特定のアミンを使用することにより、改善できることを見出し本発明に到達した。

20 【0006】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、ポリウレタンエラストマー組成物において、(A) ポリイソシアネートとして水添MDIとHDI変性体とポリエステルポリオールとから成るポリエステル系イソシアネート基末端プレポリマー成分と(B) 硬化剤として4, 4'-メチレンビス(2-クロロアニリン)(以下、MOC Aと略す)とから成ることを特徴とする注型用ポリウレタンエラストマー組成物である。

30 【0007】また本発明は、注型用ポリウレタンエラストマー組成物を用い、(A) 成分と(B) 成分のイソシアネート基(以下、NCO基と略す)/活性水素基のモル比を0.8~1.2で混合攪拌してモールドに注入し、成型することを特徴とする優れた耐候性を有するポリウレタンエラストマーの製造方法である。

【0008】本発明の(A) 成分であるポリエステル系NCO基末端プレポリマーを構成するポリイソシアネートとしては、水添MDIとHDI変性体を併用する。その他にはイソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート等の変性体が挙げられる。これらは単独または2種以上の混合物として用いることもできる。ポリイソシアネートの使用比率は、水添MDI 100重量部に対してHDIの変性体を25~400重量部である。好ましくは、水添MDI 100重量部に対してHDIの変性体を35~360重量部である。

40 【0009】本発明の(A) 成分を構成するHDI変性体は、ヘキサメチレンジイソシアネート(以下HDIと略す)あるいは、HDIのNCO基の1部をポリオール付加させたHDIのポリオール付加体にイソシアヌレー

50

ト化触媒及び必要に応じて助触媒を加えて約50～100℃でイソシアネート化反応を行い得ることができる。この場合、HDIのNCO基の20重量%以下をポリオールと反応させてHDIのポリオール付加体を得ることができる。HDIのポリオール付加体を得るためのポリオールとしては分子量3000以下、好ましくは62～2500で例えば、1,3-ブタンジオール（以下、1,3-BDと略す）、ジプロピレングリコール、1,6-ヘキサングリコール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、2-n-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール（以下、2-BEPGと略す）等やポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール等が挙げられる。これらは単独又は、2種以上の混合物として使用することもできる。

【0010】HDI変性体を得るための触媒としては、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カブロン酸、ヘプタン酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カブリン酸、ウンデシル酸及びこれらの分岐脂肪酸のカリウムまたはナトリウム塩である。触媒と併用する助触媒としては、フェノール性ヒドロキシ化合物（フェノール、クレゾール等）、アルコール性ヒドロキシ化合物（エタノール、シクロヘキサノール等）、又は第3級アミン（トリエチルアミン、メチルピペリシン等）類を用いることができる。これによって反応は容易に進行する。使用する触媒量はポリイソシアネートに対して0.001～0.25重量%、助触媒は0.01～0.2重量%である。また、反応の停止剤を使用することもできる。停止剤としては、例えばリン酸、硫酸等の酸類を使用することができる。使用量は触媒当量の0.5～5.0倍用いることができる。

【0011】本発明の(A)成分であるポリエステル系イソシアネート基末端プレポリマーを構成するポリエステルポリオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-BD、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、1,4-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、デカメチレングリコール等の1種又は2種以上と、マロン酸、マレイン酸、コハク酸、アジピン酸、グルタル酸、ヒメリン酸、セバシン酸、シュウ酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸等の1種又は2種以上とからのポリエステルポリオールである。またラク톤を開環重合して得られるポリカプロラクトンジオール等が挙げられる。このようなポリエステルポリオールの分子量は700～7000、好ましくは、分子量は800～5000、更に好ましくは、分子量1000～3500のヒドロキシ末端基を有するポリ（エチレンアジベート）ジオールである。このよう

にして得られるHDI変性体は、特に他の原料との相溶性がよくなる。

【0012】本発明の(A)成分であるポリエステル系イソシアネート基末端プレポリマーの製造は、NCO基/水酸基モル比が1.3～10.0の範囲内にて行われる。ポリイソシアネートとポリエステルポリオールとの反応は、反応温度50～100℃で反応時間2.5～6時間の反応で、ポリエステル系イソシアネート基末端プレポリマーを得ることができる。該プレポリマーのNCO基含量は、3.0～10.0重量%、好ましくは3.9～8.3重量%である。

【0013】本発明の(B)成分を構成する硬化剤としては、MOCAの他に4,4'-メチレンジアニリン、4,4'-メチレンビス(2-エチルアニリン)、4,4'-メチレンビス(2-メチルアニリン)、4,4'-メチレンビス(2,6-ジエチルアニリン)、2,3,3'-トリクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン等が挙げられる。これらは単独又は2種以上の混合物として用いることもできる。

【0014】本発明の(A)成分と(B)成分は、ウレタンプレポリマーの有するイソシアネート基と(B)成分の活性水素基濃度は、NCO基/活性水素基のモル比は0.8～1.20である。必要に応じて反応触媒、添加剤等を用いても良い。注型は(A)/(B)混合液の脱泡を行った後、予め加熱した型に注入し、20～160℃の温度にて一次架橋させる。必要に応じて、この一次架橋の後、100～170℃で二次架橋させ、熟成した後ウレタンエラストマーが得られる。

【0015】このようにして得られたウレタンエラストマーは、JIS A硬度70～99で、引張強さ300～600Kg/cm²、引裂強さ60～120Kg/cmである。このエラストマーは、ロール、タイヤ等に有用である。

【0016】

【発明の効果】本発明で得られる硬化物は、プレポリマー法と比較して、硬さ、引張強さ、伸び、圧縮ひずみ等の物理特性を低下させることなく化学量論値のずれによる物理特性の変化を著しく改善し、注型作業性が良好で、耐候性に優れている。

【0017】

【実施例】以下に実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。実施例中の「部」及び「%」はそれぞれ「重量部」、「重量%」を示す。

【0018】参考例1（HDI変性体の合成）

HDI100部に触媒として、カブリン酸カリウム0.1部及び助触媒としてフェノール0.1部用い、イソシアネート化反応を50℃で5時間行い、停止剤としてリン酸を0.07部添加して、反応を終了した。次いで未反応のHDIを留去してHDIの変性体を得た。NC

5

O基含量は22.0%、粘度1950cP/25℃であった。

【0019】参考例2 (HDI変性体の合成)

HDI 100部に1, 3-BD3. 4部加え90℃で2時間反応を行い、HDIのポリオール付加体を得た。次にカブリン酸カリウム0.1部を加え、イソシアヌレート化反応を50℃で5時間行い、次いで未反応のHDIを留去してHDI変性体を得た。NCO基含量は19.6%、粘度2950cP/25℃であった。

【0020】参考例3 (HDI変性体の合成)

HDIを100部に2-BEPG1.0部加え90℃で3時間反応を行い、HDIのポリオール付加体を得た。次にカブリン酸カリウム0.1部を加え、イソシアヌレート化反応を行い、次いで未反応のHDIを留去してHDI変性体を得た。NCO基含量は16.9%、粘度2850cP/25℃であった。

【0021】実施例1

ポリウレタンエラストマー組成物及びエラストマーの製造

ポリイソシアネートとして水添MDI (ハイレンW、デュボン製、NCO基含量31.8%)と参考例1のHDI変性体とポリ (エチレンアジペート) ジオール (平均分子量1500, 水酸基価74.8)とから成るポリエステル系NCO基末端プレポリマー成分とMOCAとから成るエラストマー組成物を得た。

【0022】〔エラストマーの製造〕ポリイソシアネートとして水添MDI 170部と参考例1のHDI変性体30部をガラス製四つ口フラスコに仕込み、50℃に保持した。次いでNCO基/水酸基のモル比が2.1となるようにポリ (エチレンアジペート) ジオール511.4部を窒素気流下、攪拌しつつ、90~100℃の温度で5時間反応させて、透明且つ粘性を持ったプレポリマーA液を得た。NCO基含量は4.5%であった。このようにして得たプレポリマーA液にNCO基/活性水素基のモル比が1.1となるように、(B)成分としてMOCAを加え完全に透明になるまで充分に攪拌した後、真空ポンプ10 Torr以下の減圧度で発泡がおさまるまで脱泡を行った。この混合液を130℃に予熱した遠心成型機に注入し、一次キュアを130℃で1時間行った。得られた板状ポリウレタンを、120℃で9時間、二次架橋させた後、更に室温で1週間熟成し、ポリウレタンエラストマーを得た。結果を表1に示す。

【0023】実施例2

ポリウレタンエラストマー組成物及びエラストマーの製造

実施例1と同様の組成物を使用した。

〔エラストマーの製造〕ポリイソシアネートとして水添MDI 150部と参考例1のHDI変性体50部をガラス製四つ口フラスコに仕込み50℃に保持した。次いでNCO基/水酸基のモル比が2.1となるようにポリ

6

(エチレンアジペート) ジオール492.3部を窒素気流下、攪拌しつつ、90~100℃の温度で5時間反応させて、透明且つ粘性を持ったプレポリマーA液を得た。NCO基含量は4.5%であった。このようにして得たプレポリマーA液を用い実施例1と同様の条件と方法でエラストマーを製造した。結果を表1に示す。

【0024】実施例3

ポリウレタンエラストマー組成物及びエラストマーの製造

10 実施例1と同様の組成物を使用した。

〔エラストマーの製造〕ポリイソシアネートとして水添MDI 120部と参考例1のHDI変性体80部をガラス製四つ口フラスコに仕込み50℃に保持した。次いでNCO基/水酸基のモル比が2.8となるようにポリ (エチレンアジペート) ジオール353.5部を窒素気流下、攪拌しつつ、90~100℃の温度で5時間反応させて、透明且つ粘性を持ったプレポリマーA液を得た。NCO基含有率は6.5%であった。このようにして得たプレポリマーA液を用い実施例1と同様の条件と方法でエラストマーを製造した。結果を表1に示す。

【0025】実施例4

ポリウレタンエラストマー組成物及びエラストマーの製造

ポリイソシアネートとして水添MDI (商品名ハイレンW、デュボン製、NCO基含量31.8%)と参考例2のHDI変性体とポリ (エチレンアジペート) ジオール (平均分子量1000, 水酸基価112)とから成るポリエステル系イソシアネート基末端プレポリマー成分とMOCAとから成るエラストマー組成物を得た。

【0026】〔エラストマーの製造〕ポリイソシアネートとして水添MDI 170部と参考例2のHDI変性体30部をガラス製四つ口フラスコに仕込み、50℃に保持した。次いでNCO基/活性水素基のモル比が1.5となるようにポリ (エチレンアジペート) ジオール485.4部を窒素気流下、攪拌しつつ、90~100℃の温度で5時間反応させて、透明且つ粘性を持ったプレポリマーA液を得た。NCO基含量は7.8%であった。このようにして得たプレポリマーA液にNCO基/水酸基のモル比が1.1となるように、(B)成分としてMOCAを加え実施例1と同様の方法でポリウレタンエラストマーを得た。結果を表1に示す。

【0027】実施例5

ポリウレタンエラストマー組成物及びエラストマーの製造

実施例4と同様の組成物を使用した。

〔エラストマーの製造〕ポリイソシアネートとして水添MDI 150部と参考例2のHDI変性体50部をガラス製四つ口フラスコに仕込み、50℃に保持した。次いでNCO基/水酸基のモル比が1.8となるようにポリ (エチレンアジペート) ジオール390.0を用い、実

50

実施例4と同様の方法で、透明且つ粘性を持ったプレポリマーA液を得た。NCO基含量は4.2%であった。このようにして得たプレポリマーA液を用い実施例4と同様の条件と方法でエラストマーを製造した。結果を表1に示す。

【0028】実施例6

ポリウレタンエラストマー組成物及びエラストマーの製造

実施例4と同様の組成物を使用した。

〔エラストマーの製造〕ポリイソシアネートとして水添MDI 120部と参考例2のHDI変性体80部をガラス製四つ口フラスコに仕込み50℃に保持した。次いでNCO基/水酸基のモル比が1.8となるようにポリ(エチレンジベート)ジオール360.7部を用い、実施例4と同様の方法で、透明且つ粘性を持ったプレポリマーA液を得た。NCO基含量は4.2%であった。このようにして得たプレポリマーA液を用い実施例4と同様の条件と方法でエラストマーを製造した。結果を表2に示す。

【0029】実施例7

ポリウレタンエラストマー組成物及びエラストマーの製造

実施例4と同様の組成物を使用した。

〔エラストマーの製造〕ポリイソシアネートとして水添MDI 80部と参考例2のHDI変性体120部をガラス製四つ口フラスコに仕込み50℃に保持した。次いでNCO基/水酸基のモル比が2.3となるようにポリ(エチレンジベート)ジオール256.7部を用い、実施例4と同様の方法で、透明且つ粘性を持ったプレポリマーA液を得た。NCO基含量は6.0%であった。このようにして得たプレポリマーA液を用い実施例4と同様の条件と方法でエラストマーを製造した。結果を表2に示す。

【0030】実施例8

ポリウレタンエラストマー組成物及びエラストマーの製造

実施例4と同様の組成物を使用した。

〔エラストマーの製造〕ポリイソシアネートとして水添MDI 40部と参考例2のHDI変性体160部をガラス製四つ口フラスコに仕込み50℃に保持した。次いでNCO基/水酸基のモル比が3.0となるようにポリ(エチレンジベート)ジオール175.2部を用い、実施例4と同様の方法で、透明且つ粘性を持ったプレポリマーA液を得た。NCO基含量は7.9%であった。このようにして得たプレポリマーA液を用い実施例4と同様の条件と方法でエラストマーを製造した。結果を表2に示す。

【0031】実施例9

ポリウレタンエラストマー組成物及びエラストマーの製造

ポリイソシアネートとして水添MDI (ハイレンW、デュボン製、NCO基含量31.8%)と参考例3のHDI変性体とポリ(エチレンブチレンジベート)ジオール(平均分子量3000, 水酸基価37.4)とから成るポリエステル系イソシアネート基末端プレポリマー成分とMOC Aとから成るエラストマー組成物を得た。

〔0032〕〔エラストマーの製造〕ポリイソシアネートとして水添MDI 170部と参考例3のHDI変性体30部をガラス製四つ口フラスコに仕込み50℃に保持した。次いでMCO基/水酸基のモル比が2.9となるようにポリ(エチレンブチレンジベート)ジオール724.7部を窒素気流下、攪拌しつつ、90~100℃の温度で5時間反応させて、透明且つ粘性を持ったプレポリマーA液を得た。NCO基含量は4.2%であった。このようにして得たプレポリマーA液にNCO基/活性水素基のモル比が1.1となるように、(B)成分としてMOC Aを加え実施例1と同様の方法でポリウレタンエラストマーを得た。結果を表2に示す。

【0033】実施例10

20 ポリウレタンエラストマー組成物及びエラストマーの製造

実施例9と同様の組成物を使用した。

〔エラストマーの製造〕ポリイソシアネートとして水添MDI 150部と参考例3のHDI変性体50部をガラス製四つ口フラスコに仕込み50℃に保持した。次いでNCO基/水酸基のモル比が2.9となるようにポリ(エチレンブチレンジベート)ジオール687.5部を用い、実施例9と同様の方法で、透明且つ粘性を持ったプレポリマーA液を得た。NCO基含量は4.2%であった。このようにして得たプレポリマーA液を用い実施例9と同様の条件と方法でエラストマーを製造した。結果を表2に示す。

【0034】実施例11

ポリウレタンエラストマー組成物及びエラストマーの製造

実施例9と同様の組成物を使用した。

〔エラストマーの製造〕ポリイソシアネートとして水添MDI 120部と参考例3のHDI変性体80部をガラス製四つ口フラスコに仕込み50℃に保持した。次いでNCO基/水酸基のモル比が4.1となるようにポリ(エチレンブチレンジベート)ジオール450.5部を用い、実施例9と同様の方法で、透明且つ粘性を持ったプレポリマーA液を得た。NCO基含量は6.0%であった。このようにして得たプレポリマーA液を用い実施例9と同様の条件と方法でエラストマーを製造した。結果を表3に示す。

【0035】実施例12

ポリウレタンエラストマー組成物及びエラストマーの製造

50 実施例9と同様の組成物を使用した。

〔エラストマーの製造〕ポリイソシアネートとして水添MDI 80部と参考例3のHDI変性体120部をガラス製四つ口フラスコに仕込み、50℃に保持した。次いでNCO基/水酸基のモル比が4.3となるようにポリ(エチレンブチレンアジペート)ジオール382.8部を用い、実施例9と同様の方法で、透明且つ粘性を持ったプレポリマーA液を得た。NCO基含量は6.0%であった。次にこのようにして得たプレポリマーA液を用い実施例9と同様の条件と方法でエラストマーを製造した。結果を表3に示す。

【0036】実施例13

ポリウレタンエラストマー組成物及びエラストマーの製造

実施例9と同様の組成物を使用した。

〔エラストマーの製造〕ポリイソシアネートとして水添MDI 40部と参考例3のHDI変性体160部をガラス製四つ口フラスコに仕込み50℃に保持した。次いでイソシアネート基/水酸基のモル比が6.3となるようにポリ(エチレンブチレンアジペート)ジオール286.4部を用い、実施例9と同様の方法で、透明且つ粘性を持ったプレポリマーA液を得た。NCO基含量は7.9%であった。にこのようにして得たプレポリマーA液を用い実施例9と同様の条件と方法でエラストマーを製造した。結果を表3に示す。

【0037】比較例1

ポリイソシアネートとして、参考例2のHDI変性体200部をガラス製四つ口フラスコに仕込み、50℃に保

持した。次いでNCO基/水酸基のモル比が1.9となるようにポリ(エチレンアジペート)ジオール(平均分子量1000, 水酸基価112)244.4部を窒素気流下、攪拌しつつ、90~100℃の温度で5時間反応させて、透明且つ粘性を持ったプレポリマーA液を得た。NCO基含量は4.2%であった。このようにして得たプレポリマーA液にNCO基/活性水素基のモル比が1.1となるように、(B)成分としてMOCAを加え実施例1と同様の方法でポリウレタンエラストマーを得た。結果を表3に示す。

【0038】比較例2

ポリイソシアネートとして、トルエンジイソシアネート(コロネートT-80、日本ポリウレタン工業製)200部をガラス製四つ口フラスコに仕込み、50℃に保持した。次いでNCO基/水酸基のモル比が2.4となるようにポリ(エチレンアジペート)ジオール(平均分子量1500, 水酸基価74.8)704.6部を窒素気流下、攪拌しつつ、65~70℃の温度で5時間反応させて、透明且つ粘性を持ったプレポリマーA液を得た。NCO基含量は6.2%であった。このようにして得たプレポリマーA液にNCO基/活性水素基のモル比が1.1となるように、(B)成分としてMOCAを加え実施例1と同様の方法でポリウレタンエラストマーを得た。結果を表3に示す。

【0039】

【表1】

1 1		1 2				
実 施 例		1	2	3	4	5
A 成分 (部)		100	100	100	100	100
MOCA (部)		13.0	13.0	18.8	8.1	12.1
NCO基/活性水素基モル比		1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
作業性	混合時間 (sec)	60	60	60	60	60
	脱泡時間 (sec)	90	90	90	90	90
硬さ (1日後) (JIS-A)		90	90	95	80	90
硬さ (7日後) (JIS-A)		90	90	95	80	90
引張強さ (kg/cm ²)		480	460	510	380	490
伸び (%)		550	530	480	570	560
引裂強さ (kg/cm)		80	75	95	60	75
反ばっ弾性 (%)		30	30	37	35	29
圧縮永久歪み% (70℃、22Br)		7	7	7	12	8
耐 熱 性 (級)		4	4	4	4	4
耐 候 性 (級)		5	5	4	5	5

【0040】

* * 【表2】

13

14

実 施 例		6	7	8	9	10
A 成分 (部)		100	100	100	100	100
	MOCA (部)	12.1	17.4	22.9	12.1	12.1
NCO基/活性水素基モル比		1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
作業性	混合時間 (sec)	60	60	60	60	60
	脱泡時間 (sec)	90	90	90	90	90
硬さ (1日後) (JIS-A)		90	95	99	80	80
硬さ (7日後) (JIS-A)		90	95	99	80	80
引張強さ (kg/cm ²)		480	510	500	390	380
伸び (%)		560	460	300	580	560
引裂強さ (kg/cm)		75	90	100	65	60
反ばり弾性 (%)		29	27	25	36	36
圧縮永久歪み% (70℃、22Hr)		8	6	5	12	12
耐 熱 性 (級)		4	4	4	4	4
耐 候 性 (級)		5	5	4	4	4

【0041】

* * 【表3】

15		16				
		実施例			比較例	
		11	12	13	1	2
A 成分 (部)		100	100	100	100	100
MOCA (部)		17.4	17.4	22.9	12.1	17.7
NCO基/活性水素基モル比		1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
作業性	混合時間 (sec)	60	60	60	60	60
	脱泡時間 (sec)	90	90	90	90	90
硬さ (1日後) (JIS-A)		90	90	95	90	95
硬さ (7日後) (JIS-A)		90	90	95	90	95
引張強さ (kg/cm ²)		490	470	500	450	480
伸び (%)		580	560	470	500	420
引裂強さ (kg/cm)		75	70	95	65	80
反ばつ弾性 (%)		33	33	32	30	31
圧縮永久歪み% (70℃、22Br)		8	8	7	9	7
耐熱性 (級)		4	4	4	2	2
耐候性 (級)		5	5	4	2	2

【0042】(表1、2、3の注)

硬さ (JIS A) : 二次架橋終了後1日後及び1週間後にそれぞれ測定した。物理特性は、JIS K 6301に準じた。

耐熱性 : 試料をギヤーオープン内で120℃、400時間加熱したのち、状態変化を観察して評価した。

耐候性 : サンシャインウエザオメーターを使用し、温度*

30*を80~83℃に保持して400時間後(降雨条件なし)表面の変色状態を観察して評価した。評価基準は5段階に分けて行い、5級は表面に全く変化のないもの、4級は変化が僅かに認められるが目立たないもの、3級は変化が僅かであるが目立つもの、2級は変化がやや顕著なもの、1級は変化が著しいものとした。

【手続補正書】

【提出日】平成7年9月5日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の名称

【補正方法】変更

【補正内容】

【発明の名称】 注型用ポリウレタンエラストマー組成物、及び該組成物を用いたポリウレタンエラストマーの製造方法

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

【補正方法】変更

【補正内容】

【0030】実施例8

ポリウレタンエラストマー組成物及びエラストマーの製造

実施例4と同様の組成物を使用した。

〔エラストマーの製造〕ポリイソシアネートとして水添MDI 40部と参考例2のHDI変性体160部をガラス製四つ口フラスコに仕込み50℃に保持した。次いでNCO基/水酸基のモル比が3.0となるようにポリ

(エチレンジベート) ジオール175、2部を用い、実施例4と同様の方法で、透明且つ粘性を持ったプレポリマーA液を得た。NCO基含量は7.9%であった。

このようにして得たプレポリマーA液を用い実施例1と同様の条件と方法でエラストマーを製造した。結果を表2に示す。